©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über einige Farbstoffe aus Krapp.

Von dem w. M. Dr. **Friedrich Rochleder.**

Außer Alizarin und Purpurin enthält der mit Mineralsäuren in der Wärme behandelte Krapp noch einige gelbe krystallisirte Substanzen, die in der Wurzel wahrscheinlich als Zuckerverbindungen enthalten sind. Ihre Menge ist gering und man braucht tausende von Pfunden Krapp, um sich einige Lothe von dem Gemenge dieser Körper zu verschaffen. Das Material, welches ich zur Darstellung dieser Substanzen verwendete, war in der Fabrik von Wilhelm Brosche dargestellt. Ich erhielt es in Form von braungelben, harten, specifisch leichten Stücken, die sich leicht zu Pulver zerreiben ließen. In welchem Verhältnisse die Bestandtheile, welche ich daraus isolirt habe, zu den Producten stehen, welche Schunk aus seinem sogenannten Rubian erhalten hat, und zu den Körpern, welche Schützenberger in käuflichem Purpurin auffand, kann hier nicht näher erörtert werden, da die Analysen, welche von diesen Substanzen ausgeführt wurden, unter einander zu wenig Übereinstimmung zeigen, als daß sie hier weiter in Betrachtung gezogen werden könnten.

Das Material, welches mir zur Verfügung stand, löste sich in ätzender Natronlauge mit blutrother Farbe auf. Aus dieser Lösung fällt nach Zusatz von Salzsäure eine reichliche Menge gelatinöser, schmutziggelber Flocken nieder, die beim Kochen mit Wasser ihr Volumen vermindern und ihre gallertartige Beschaffenheit so weit einbüßen, daß sie auf einem Filter nach dem Erkalten leicht ausgewaschen werden können.

Das Lösen in Alkali und Fällen hat den Zweck, die Substanzen leichter durch Lösungsmittel angreifbar zu machen.

Durch Behandeln mit Barytwasser löst sich ein größerer Theil der Masse, ein kleinerer Theil bleibt als fast schwarzes Pulver un-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gelöst. Der gelöste Theil wird von dem unlöslichen durch ein Filter getrennt und der Letztere mit Wasser gewaschen [1]).

Indem ich mir vorbehalte auf die Bestandtheile des unlöslichen Antheiles später zurückzukommen, soll hier nur von den vier Körpern die Rede sein, deren Barytverbindungen in Wasser löslich sind.

Die blutrothe Lösung in Barytwasser wurde mit Salzsäure gefällt, die gefällte gelbliche Masse sammt der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um die gelatinöse Beschaffenheit des Niederschlages zu vermindern, dieser auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abtropfen des Wassers wurde er auf Löschpapier gebracht, um die Menge der Flüssigkeit größtentheils zu entfernen und der noch feuchte Niederschlag mit so viel Essigsäurehydrat zum Sieden erhitzt als zur gänzlichen Lösung erforderlich war. Nach dem Erkalten erstarrte die rothgelbe essigsaure Lösung zu einem Kuchen von kleinen Krystallen, der auf ein Filter geworfen und mit kaltem Essigsäurehydrat ausgewaschen wurde, so lange die abtropfende Säure die Farbe einer gesättigten Lösung des Kaliumdichromates hatte.

Durch diese Behandlung wird ein in kalter Essigsäure sehr leicht löslicher, amorpher, harzartiger Körper entfernt, während nur wenig von den übrigen Bestandtheilen in Lösung geht. Die rothe Lösung mit Wasser versetzt, gibt einen gelben, klebrigen Niederschlag, dessen Verarbeitung auf krystallinische Bestandtheile wegen der geringen Menge, die er davon enthält, nicht lohnend ist.

Die auf dem Filter gebliebene, citronengelbe Masse wurde durch fractionirtes Krystallisiren aus einem siedenden Gemische von Essigsäure und Wasser, durch fractionirtes Krystallisiren dieser Fractionen aus heißem Weingeist, durch partielles Lösen in Weingeist und partielles Fällen der weingeistigen Lösungen durch Wasser in die verschiedenen Bestandtheile zerlegt. Es würde zu weit führen, wollte ich die Versuche durch Anwendung von Ammoniak, kohlensauren und doppeltkohlensauren Salzen, Eisenchlorid etc. eine Trennung der Substanzen zu bewirken hier ausführlich angeben, die ich alle im Verlauf der letzten Jahren angestellt habe.

---

[1]) In dem ungelösten Antheil befinden sich Antheile der Substanzen, welche in Lösung übergegangen sind. Durch Umhüllung mit unlöslichen Körpern werden sie der Einwirkung des Wassers entzogen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die vier Körper, welche ich von einander isolirt habe, stehen einander in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel so nahe, daß ihre Trennung nur durch oft wiederholte, zeitraubende Operationen bewerkstelligt werden konnte und in ihren Eigenschaften gleichen sie sich so sehr, daß nur zahlreiche Analysen als Anhaltspunkt für die Nothwendigkeit weiterer Reinigungsversuche dienen konnten.

Ich habe von den verschiedenen Körpern viel zu wenig in reinem Zustande erhalten, als daß es mir möglich gewesen wäre, weitere Untersuchungen über ihr Verhalten gegen Reagentien anzustellen, um daraus einen Schluß auf ihre Constitution machen zu können. Für die Richtigkeit der gefundenen Zusammensetzung spricht die Übereinstimmung der Analysen, und jede Analyse, welche sich im weiteren Verlaufe angegeben findet, ist von einer Portion Substanz, die zu verschiedenen Zeiten auf verschiedene Art dargestellt wurde.

Dasjenige Product, welches in der größten Menge in dem Gemenge sich vorfindet, welches nach Entfernung des harzartigen Körpers bleibt, nenne ich Isalizarin, da es dieselbe Zusammensetzung hat wie das Alizarin, von dem es sich leicht unterscheidet durch die blutrothe Farbe seiner Lösung in Natronlauge und Kalilauge, durch die rothe Lösung, die es mit Barytwasser gibt. Die Farbe dieses Körpers liegt zwischen der Farbe des Alizarin und Purpurin nahezu in der Mitte. Mit Eisen- und Thonerdebeizen versehener Kattun wird dadurch nicht gefärbt. Größere Krystalle dieses Körpers zu erhalten ist mir nicht gelungen. Die folgenden Analysen beziehen sich wie oben erwähnt, auf Material von vier verschiedenen Darstellungen.

I. 0·1633 gaben bei 118° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0·4202 Kohlensäure und 0·0531 Wasser.

II. 0·2339 gaben bei 115° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0·6005 Kohlensäure und 0·0761 Wasser.

III. 0·2283 gaben bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0·5863 Kohlensäure und 0·0750 Wasser.

IV. 0·1959 gaben bei 113° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0·5029 Kohlensäure und 0·0636 Wasser.

		Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_{14}	= 168	70·00	70·18	70·02	70·03	70·01
H_8	= 8	3·33	3·61	3·62	3·65	3·61
O_4	= 64	26·67	26·21	26·36	26.32	26·38
	240	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Isalizarin ist von einem zweiten Körper begleitet, der in außerordentlich geringer Menge sich in dem Gemenge vorfindet, von dem hier die Rede ist, so daß ich nicht im Stande war mehr davon rein zu erhalten, als zur Ausführung einer Analyse nöthig war. Er ist dem Isalizarin zum Verwechseln ähnlich und seine Gegenwart in demselben erklärt den etwas zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt des Isalizarin.

0·1561 gaben bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0·4058 Kohlensäure und 0·0579 Wasser.

		Berechnet	Gefunden
C_{15}	= 180	70·87	70·90
H_{10}	= 10	3·94	4·12
O_4	= 64	25·19	24·98
	254	100·00	100·00

Ein dritter Körper, der in kleinerer Menge als das Isalizarin dieses begleitet, ist das Hydrisalizarin. Seine Farbe ist etwas heller gelb als die des Isalizarin.

Es löst sich in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe, fällt zum Theil beim Erkalten, zum Theil nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in hellen gelben Flocken aus dieser Lösung nieder, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden.

I. 0·1729 gaben bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0·4407 Kohlensäure und 0·0579 Wasser.

II. 0·1701 gaben ebenso getrocknet 0·4340 Kohlensäure und 0·0608 Wasser.

III. 0·1939 gaben bei 110° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0·4957 Kohlensäure und 0·0645 Wasser.

IV. 0·2082 gaben bei 115° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, 0·5310 Kohlensäure und 0·0682 Wasser.

		Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_{28}	= 336	69·71	69·52	69·59	69·72	69·56
H_{18}	= 18	3·73	3·72	3·97	3·69	3·64
O_8	= 128	26·56	26·76	26·44	26·59	26·80
	482	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

©Akademie d

Schreibt man das Alizarin:

$$C_{14}\begin{cases}H_6\\(OH)_2\\O\\O>\end{cases} = C_{14}H_8O_4,$$

so ließe sich das Hydrisalizarin durch beistehende Formel bezeichnen:

$$C_{14}\begin{cases}H_6\\(OH)_3\\O>\end{cases} = C_{28}H_{18}O_8.$$
$$C_{14}\begin{cases}O>\\(OH)_3\\H_6\end{cases}$$

Der vierte Körper, welcher das Isalizarin und die zwei bereits erwähnten Substanzen begleitet, ist dem Hydrisalizarin homolog.

I. 0·1946 bei 109° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0·5006 Kohlensäure und 0·0709 Wasser.

II. 0·1935 bei 115° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0·4973 Kohlensäure und 0·0684 Wasser.

III. 0·2195 bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0·5633 Kohlensäure und 0·0795 Wasser.

IV. 0·2288 bei 115° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0·5897 Kohlensäure und 0·0824 Wasser.

		Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_{29}	= 348	70·16	70·15	70·09	69·99	70·29
H_{20}	= 20	4·03	4·05	3·92	4·02	4·00
O_8	= 128	25·81	25·80	25·99	25·99	25·71
	496	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

Bei einer Temperatur von 118 bis 120° C. sehr lange Zeit erhalten, verliert dieser Körper noch OH_2, wobei er eine dunklere Farbe annimmt.

0·2170 gaben 0·5778 Kohlensäure und 0·0793 Wasser.

		Berechnet	Gefunden
C_{29}	= 348	72·80	72·61
H_{18}	= 18	3·77	4·06
O_7	= 112	23·43	23·33
	478	100·00	100·00

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gelegentlich erlaube ich mir auf die Zusammensetzung der Ruberythrinsäure aufmerksam zu machen, welche ich vor vielen Jahren im Krapp aufgefunden habe. Ihre Zusammensetzung entspricht genau der Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$.

		Berechnet	Gefunden
C_{20}	= 240	54·79	54·6
H_{22}	= 22	5·02	5·1
O_{11}	= 176	40·19	40·3
	438	100·00	100·0

Sie zerfällt durch Einwirkung von Säuren, wie ich damals angegeben habe, in Alizarin und Zucker nach folgendem Schema:

$$C_{20}H_{22}O_{11} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6 + OH_2.$$